



University of Groningen

Limitations in accurate electron density studies

Wal, Robert Jan van der

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1982

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Wal, R. J. V. D. (1982). Limitations in accurate electron density studies. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Verreweg de meeste röntgendiffractie experimenten worden uitgevoerd om 3-dimensionale kristalstructuren te bepalen. In deze gevallen wordt de elektronendichtheidsverdeling $\rho(\underline{r})$ benaderd met het onafhankelijke atoom model (IAM model). Dit model beschouwt de dichtheid als een superpositie van dichtheden behorend bij bolsymmetrische vrije atomen, uitgesmeerd ten gevolge van thermische vibraties.

De laatste decennia is in toenemende mate aandacht besteed aan het verschil tussen de werkelijke dichtheid en de IAM dichtheid. Dit verschil wordt aangeduid als deformatiedichtheid, $\Delta\rho(\underline{r})$, en wordt gebruikt om de chemische binding tussen atomen te bestuderen. De totale dichtheid is goed te beschrijven met behulp van pseudo-atoom multipool modellen, die rekening houden met de afwijking van de bolsymmetrie van de statische atoomdichtheid. Een fundamenteel probleem is echter, dat de scheiding van deze dichtheid in een IAM deel en een deformatiedeel, niet uniek is. Een groot deel van het huidige proefschrift is aan deze problematiek gewijd. Naast deformatiedichtheden verkregen uit röntgendiffractie intensiteiten, worden ook de corresponderende deformatie elektrische velden, $\Delta E(\underline{r})$, en deformatie potentialen, $\Delta\phi(\underline{r})$, beschouwd.

In hoofdstuk 2 wordt een beschrijving gegeven van de pseudo-atoom multipool modellen die zijn geïntroduceerd door Stewart (1976) en Hirshfeld (1971). De radiële verdelingsfunctie voor H wordt beschreven in 2.2. In 2.3 wordt het extinctiemodel, zoals dat in het programma VALRAY (pseudo-atoom multipoolmodel van Stewart) is ingebouwd, beschreven.

In de hoofdstukken 3, 4 en 5 wordt nagegaan, in hoeverre de IAM parameters in het multipool model gescheiden kunnen worden van de statische deformatie parameters. Een goede scheiding is noodzakelijk, indien zeer nauwkeurige IAM parameters niet uit neutronendiffractie verkregen kunnen worden. De fout in atoomposities moet bijv. kleiner zijn dan 10^{-3} \AA om voor lichte atomen zoals C, N en O fouten in de deformatie dichtheid in de orde van grootte van 0.05 e.\AA^{-3} te vermijden. Voor een C-C binding is 0.05 e.\AA^{-3} ongeveer 15% van het maximum in de deformatie dichtheid.

In de hoofdstukken 3 en 4 worden molekuul-kristallen, van etheen (I) en van trans-2,5-dimethyl-3-hexeen-2,5-diol-hemidraat (II), bestudeerd. De reflectieintensiteiten zijn verzameld bij 86K door Van Nes & Vos (1979) voor I en door Van der Wal & Vos (1979) voor (II). In beide gevallen is de

resolutie $M = (\sin \theta / \lambda)_{\max} = 1.05 \text{ \AA}^{-1}$. De voor I gevonden positie van het, onafhankelijke, C atoom blijkt af te hangen van de keuze van de radiële verdelingsfunctie voor de dipool deformatie op C. In II belemmert een onbetrouwbare scheiding tussen IAM en deformatie-parameters, een exacte beschrijving van de deformatie dichtheid langs de O-H--O bruggen. Een goede toets op de uitgevoerde quantum mechanische berekeningen is daarom niet mogelijk. Beide voorbeelden laten zien, dat voor molekuul-kristallen zelfs bij lage temperatuur de smering van de dichtheid zo aanzienlijk is, dat uit röntgendiffractie experimenten alleen, betrouwbare deformaties nauwelijks te verkrijgen zijn.

In de hoofdstukken 5 en 6 wordt nagegaan in hoeverre moeilijkheden, die het gevolg zijn van thermische smering, nog optreden voor harde kristalroosters. Als voorbeeld zijn modelstudies verricht voor hypothetische SiO kristallen met ruimtegroepen P4/nmm (tetragonaal, centrosymmetrisch) en $P2_13$ (kubisch, niet centrosymmetrisch). De invloed van de resolutie en de thermische smering op $\Delta\phi(\underline{r})$, $\Delta E(\underline{r})$ en $\Delta\rho(\underline{r})$ wordt besproken in hoofdstuk 5. In hoofdstuk 6 wordt een pseudo-atoom multipool model (MB) geïntroduceerd, dat een bijna perfecte beschrijving van $\Delta\rho(\underline{r})$ geeft. De praktische toepassing van het model is helaas beperkt, omdat gebruik ervan reeds vrijwel goede waarden voor de start-parameters van de structuurverfijning vereist. Dit maakte het noodzakelijk om ook minder geavanceerde multipool modellen te beschouwen. Het blijkt, dat zelfs bij hoge resolutie ($M = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$) en lage thermische beweging ($U_{eq} = 0.005 \text{ \AA}^2$) fouten ten gevolge van onvolmaaktheden in het multipool model, gecompenseerd worden door veranderingen in de IAM parameters. Dit betekent dat praktisch hanteerbare multipoolmodellen, een goede beschrijving geven van de totale dichtheid. Het al of niet aanwezig zijn van een inversiecentrum in de structuur speelt daarom niet een bijzonder grote rol in de analyse van de deformaties. Het betekent echter ook, dat zulke modellen geen goede scheiding tussen IAM en deformatieparameters geven. Vooral ter plaatse van de atoomkernen zijn de fouten in de deformaties groot. Op afstanden van $\pm 0.5 \text{ \AA}$ van de kernen wordt een goede globale beschrijving van de deformaties verkregen voor $M = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ en $U_{eq} = 0.005 \text{ \AA}^2$. Een meer gedetailleerde beschrijving vereist een hoger oplossend vermogen (tenminste $M = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$) en een lagere thermische beweging ($U_{eq} \approx 0.002 \text{ \AA}^2$). Dit kan gerealiseerd worden door kortgolvlige intense stralingsbronnen te gebruiken, en de meting (zelfs voor mineralen) uit te voeren bij lage temperatuur ($\sim 100\text{K}$).

De modelberekeningen van de hoofdstukken 5 en 6 geven een te optimistisch beeld, doordat geen rekening is gehouden met extinctie. In de praktijk blijkt het voorkomen van extinctie één van de grootste foutenbronnen te zijn, wanneer de data collectie niet met zorg wordt uitgevoerd. Intensiteitsmetingen bij tenminste 2 golflengten zijn nodig om het extinctieformalisme van Becker en Coppens in algemene vorm toe te passen. Uit de bestudering van het orthorhombische forsteriet (Mg_2SiO_4) in hoofdstuk 7, blijkt dat ook het meten van reflectie intensiteiten voor alle richtingen, onontbeerlijk is. De gefilterde gesmeerde deformatie dichtheidsmat met resolutie $M = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$, berekend uitgaande van zo'n dataset gemeten tot $\sin \theta/\lambda \approx 1.4 \text{ \AA}^{-1}$, geeft sterk analoge $\Delta\rho(\underline{r})$ verdelingen rond de 3 kristallografisch onafhankelijke Si-O bindingen. Alhoewel de extinctie voor het gebruikte kristal opliep tot 70% in $|F|$, konden extinctie en deformatieparameters kennelijk goed van elkaar gescheiden worden. Dit was niet het geval voor een groter kristal met een kleinere extinctie (tot 58% in $|F|$), met slechts 1 octant gemeten reflecties voor $\text{AgK}\alpha$ straling, en 2 octanten reflecties voor $\text{MoK}\alpha$ straling. Voor het eerstgenoemde kristal zijn de deformatie dichtheden op de Mg--O "bindingen" goed te interpreteren. De deformatiepotentiaal $\Delta\phi(\underline{r})$ is positief op Mg(1) (met locale symmetrie $\bar{1}$) en negatief op Mg(2) (locale symmetrie m). Het is mogelijk de waargenomen distorties in de structuur op kwalitatieve wijze te correleren met de $\Delta\phi(\underline{r})$ map. De deformatie elektrische velden $\Delta E(\underline{r})$ zijn klein ter plaatse van de Si kern en zodanig gericht, dat ze ruwweg gebalanceerd kunnen worden door IAM krachten. De elektrische veldgradiënten ter plaatse van de Mg kernen waren echter niet goed te bepalen.

De bestudering van forsteriet leert dat extinctie geen onoverkomelijk obstakel hoeft te zijn voor een goede globale bepaling van de deformaties. De systematische fouten zijn kleiner dan voor molekuul-kristallen. Lage temperatuurmetingen tot hoge resolutie zijn echter onontbeerlijk om vooral ook bij de kernen, de deformaties meer gedetailleerd te kunnen beschrijven.

Referenties

- Hirshfeld, F.L. (1971) Acta Cryst. B27, 769-781.
 Nes, G.J.H. van & Vos, A. (1979) Acta Cryst. B35, 2593-2601.
 Stewart, R.F. (1976) Acta Cryst. A32, 565-574.
 Wal, H.R. van der & Vos, A. (1979) Acta Cryst. B35, 1793-1804; 1804-1812.